

(51)

Int. Cl. 2:

**C 09 C 1/00**

C 09 D 17/00

(19) **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



Behördeneigentum

**DT 26 03 211 A 1**

(11)

# Offenlegungsschrift **26 03 211**

(21)

Aktenzeichen: P 26 03 211.1

(22)

Anmeldetag: 29. 1. 76

(43)

Offenlegungstag: 4. 8. 77

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31) —

(54)

Bezeichnung: Pulverförmige Perlglanzpigment-Zubereitungen

(71)

Anmelder: Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt

(72)

Erfinder: Hesse, Reiner, Dr., 6101 Wixhausen; Pratzer, Hans, 6079 Sprendlingen;  
Kieser, Manfred, Dr., 6101 Wixhausen; Edler, Gerhard, 6091 Trebur

**ORIGINAL INSPECTED**

**COPY**

2603211

Patentansprüche

1. Pulverförmige Perlglanzpigment-Zubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Teilchen eines schuppenförmigen Perlglanzpigments mit 1 bis  
5 50 Gew.% eines festen Polymeren umhüllt sind.
2. Pulverförmige Perlglanzpigment-Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymeren aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid, Nitrocellulose, Alkylcellulose,  
10 Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polystyrol, Polyäthylen, Polypropylen und/oder Polycarbonaten ausgewählt sind.
3. Pulverförmige Perlglanzpigment-Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
15 die Zubereitungen 2 bis 25 Gew.% Polyvinylpyrrolidon enthalten.
4. Pulverförmige Perlglanzpigment-Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zubereitungen 0 bis 2 Gew.% eines Netzmittels enthalten.
- 20 5. Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Perlglanzpigment-Zubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Suspension eines schuppenförmigen Perlglanzpigments mit der Lösung eines Polymeren vereinigt und anschließend das Polymere auf den Pigmentschuppen  
25 abscheidet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung durch Zugabe eines Fällungsmittels für das Polymere erfolgt.

Y400

709831/0841

COPY

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Abscheidung durch Sprühtrocknung erfolgt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension zusätzlich 0 bis 2 %  
5 eines Netzmittels enthält.
9. Verwendung der Zubereitungen nach den Ansprüchen  
1 bis 4 zur Pigmentierung von kosmetischen Zubereitungen.

Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
D a r m s t a d t

21. Januar 1976

Pulverförmige Perlglanzpigment-  
Zubereitungen

Die Erfindung betrifft neue mechanisch stabile, pulverförmige Perlglanzpigment-Zubereitungen.

- 5     Perlglanzpigmente, wie z.B. Wismutoxidchlorid, Glimmer oder  
mit gegebenenfalls auch gefärbten Metalloxiden überzogene  
Glimmerplättchen, natürliches Fischsilber und andere Perl-  
glanzpigmente liegen in Form extrem dünner Plättchen oder  
Schuppen vor und besitzen deshalb nur eine geringe mecha-  
10    nische Festigkeit und eine große Neigung zur Agglomeration.  
Werden diese Pigmentschuppen in trockener Form, d.h.  
als Pulver gehandhabt, so werden die Plättchen durch die  
gegenseitige Reibung sehr leicht zerstört und es kommt da-  
durch zu einer Verringerung des Glanzes und der Leuchtkraft  
15    des Pigments. Um diese Qualitätsminderung zu verhindern,  
kommen die hochwertigen Perlglanzpigmente in Form von  
Suspensionen in den Handel. In dieser Form sind die Pig-  
mente relativ stabil. Damit verbunden sind jedoch eine  
Reihe von Nachteilen. So muß die Art des Dispersionsmit-  
20    tels auf den Verwendungszweck des Anwenders abgestimmt  
sein. Es müssen komplizierte Systeme gefunden werden,

die ein Absitzen des Pigments beim Lagern verhindern sollen, was nicht immer gelingt. Es müssen vor allem auch vom verpackungstechnischen Standpunkt Maßnahmen getroffen werden, daß die flüssigen Dispersionsmittel weder aus-  
5 laufen noch verdunsten können. All dies bringt erhebliche Unkosten mit sich, abgesehen davon, daß zwangsläufig große Mengen Dispersionsmittel transportiert werden müssen, wodurch das Transportvolumen unnötig aufgebläht wird. Außerdem sind für manche Anwendungen die flüs-  
10 sigen Dispersionsmittel störend.

Alle diese Schwierigkeiten könnten vermieden werden, wenn die Pigmente in trockener Form als Pulver gehandhabt werden könnten, ohne dadurch die Qualität der Pigmente zu mindern. Dies ist jedoch bisher nicht möglich.

15 Es bestand also die Aufgabe, Pigmente zu finden, die weniger empfindlich gegen mechanische Beanspruchung sind als die bisher bekannten, dabei jedoch im Glanz und der Leuchtkraft den bisher bekannten Pigmenten nicht nachstehen.

20 Diese Aufgabe wurde durch die Bereitstellung der erfindungsgemäßen Pigment-Zubereitungen gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind daher pulverförmige Perlglanzpigment-Zubereitungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die einzelnen Teilchen eines schuppenförmigen  
25 Perlglanzpigments mit 1 bis 50 Gew.% eines festen Polymeren umhüllt sind.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Perlglanzpigment-Zubereitungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die  
30 Suspension eines schuppenförmigen Perlglanzpigments mit der Lösung eines Polymeren vereinigt und anschließend das Polymere auf den Pigmentschuppen abscheidet.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der pulverförmigen Perlglanzpigment-Zubereitungen zur Pigmentierung von kosmetischen Zubereitungen.

5 Es ist an sich bekannt, Pigmente mit organischen Komponenten zu beschichten, um die Einarbeitung der Pigmente z.B. in Kunstharze zu erleichtern. Verfahren zur Herstellung solcher Pigmente sind z.B. beschrieben in der US-Patentschrift 3 650 792, der DOS 2 001 381 und der deutschen Patentschrift 1 544 830. In allen diesen Fällen  
10 handelt es sich jedoch um Metalloxid-Pigmente, vorzugsweise Titandioxid-Pigmente, die normalerweise als Pulver gehandhabt werden und als solches aufgrund ihrer sphärischen Form auch mechanisch stabil sind. Die Modifizierung dieser Pigmente mit organischen Komponenten dient lediglich dazu  
15 eine bessere Dispergierbarkeit der Pigmente zu erreichen.

Perlglanzpigmente sind bisher in dieser Weise nicht behandelt worden. Aus den bekannten Ergebnissen konnte auch nicht geschlossen werden, daß die Beschichtung der sehr bruchanfälligen Pigmentschuppen mit einem festen  
20 Polymeren zu einem Perlglanzpigment führt, das als Pulver gehandhabt werden kann, ohne daß eine nennenswerte Qualitätsminderung auftritt.

Ebenso überraschend ist, daß die Perlglanzpigmente aus den neuen pulverförmigen Zubereitungen in ihrem Glanz den bisher  
25 üblichen Perlglanzpigmenten nicht nachstehen. Dies um so mehr, als die Pigmente von relativ großen Mengen an Polymeren umhüllt sein können. So kann der Anteil des Polymeren an den Pigment-Zubereitungen bis etwa 50 % und mehr betragen, ohne daß nach der Verarbeitung Beeinträchtigungen im Glanz zu vermerken sind. Andererseits werden aber auch schon qualitativ  
30 einwandfreie, pulverförmige Perlglanzpigmente erhalten, wenn der Gehalt des Polymeren nur etwa 1 % beträgt. Bevor-

zugt wird jedoch der Bereich von 2 bis 25 % und insbesondere der Bereich von 3 bis 15 %. Die Prozentzahlen sind dabei Gewichtsprozent des Polymeren, bezogen auf die erfindungsgemäße pulverförmige Perlglanzpigment-Zubereitung.

Als Polymere für die neuen pulverförmigen Perlglanzpigmente sind im Prinzip alle festen Polymere brauchbar. Nicht geeignet sind dagegen flüssige oder klebrige Polymere. Aus der großen Anzahl verwendbarer Substanzen seien z.B. genannt Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid, Cellulosen, wie z.B. Nitrocellulose, Hydroxyalkylcellulosen, Alkylhydroxyalkylcellulosen oder Carboxymethylcellulose, Polystyrol, Polyolefine wie etwa Polyäthylen oder Polypropylen und Polycarbonate. Polyvinylpyrrolidon ist in der Regel bevorzugt. Im Prinzip ist jedoch jedes Polymere geeignet, das in einem Lösungsmittel löslich, in trockenem Zustand fest und nicht klebrig ist.

Im allgemeinen besitzen die für diesen Zweck geeigneten Polymeren ein mittleres Molekulargewicht von etwa  $10^4$  bis  $10^6$ , doch sind diese Grenzen nicht kritisch.

Als Basispigmente für die neuen Pigment-Zubereitungen nach der Erfindung können alle üblichen Perlglanzpigmente verwendet werden. Insbesondere seien erwähnt die Wismutoxidchloridpigmente, natürliches Fischsilber (Guanin) sowie alle Pigmente auf der Basis von Glimmerplättchen, z.B. mit Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid, Eisenoxiden und/oder Mischungen dieser Metalloxide beschichtete Glimmerplättchen. Einige Typen enthalten ferner weitere Pigmente, z.B. Berliner Blau.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente wird so vorgegangen, daß das Ausgangspigment in einem Lösungsmittel suspendiert wird und diese Suspension mit

- einer Lösung des Polymeren vermischt wird. An das Lösungs- bzw. Suspendierungsmittel sind die Anforderungen zu stellen, daß das Polymere gut gelöst wird, daß das Ausgangspigment ohne nennenswerte Agglomeration suspendiert wird und daß bei der Vereinigung keine Ausfällung erfolgt. Die Verwendung des gleichen Mittels als Suspensions- bzw. Lösungsmittel ist deshalb bevorzugt. Welches Lösungsmittel für den speziellen Fall geeignet ist, hängt sowohl von der Art des Ausgangspigments ab als auch vom Polymeren, das zur Beschichtung dient. Geeignete Lösungsmittel können aber vom Fachmann für jedes Paar (Ausgangspigment und Polymeres) durch einfache Versuche leicht herausgefunden werden. So sind zur Suspendierung von Wismutoxidchloridschuppen besonders geeignet Halogenkohlenwasserstoffe, niedere aliphatische Alkohole, Ester wie z.B. Äthylacetat und Ketone wie z.B. Aceton. Für Fischsilber ist vor allem Isopropanol, aber auch andere niedere Alkohole geeignet, außerdem niedere Ester und Ketone. Mit Titandioxid beschichtete Glimmerschuppen werden vorteilhaft suspendiert in Halogenkohlenwasserstoffen, niederen aliphatischen Alkoholen, Estern wie z.B. Äthylacetat oder Butylacetat, Ketonen wie z.B. Aceton. Gut geeignet als Suspendierungsmittel ist aber häufig auch Wasser.
- Der Gehalt des suspendierten Ausgangspigments in der Suspension ist an sich nicht kritisch, doch sollte er 80 Gewichtsprozent nicht überschreiten, da dann die Suspension zu viskos wird und auch die Pigmente stärker zur Agglomeration neigen. Andererseits sollte aber auch die Konzentration nicht zu gering sein, da dann die benötigten Lösungsmittelmengen zu groß werden. Bei einer wirtschaftlichen Arbeitsweise liegt der Gehalt meist etwa zwischen 25 und 80 %.



Das in der Pigment-Suspension gelöste Polymere wird dann auf den Pigmentschuppen abgeschieden. Hierfür können die verschiedensten, an sich üblichen Methoden angewendet werden. So kann die Abscheidung z.B. durch  
5 Zugabe eines Fällungsmittels zur Suspension, durch Einbringen der Suspension in ein Fällungsmittel oder durch Sprühtrocknung erfolgen.

An das Fällungsmittel ist lediglich die Forderung zu stellen, daß das Polymere darin so schlecht löslich ist,  
10 daß es durch Zumischen des Fällungsmittels zum Lösungsmittel oder umgekehrt ausgefällt wird. Für die meisten Polymeren sind als Fällungsmittel besonders sowohl aliphatische als auch aromatische Kohlenwasserstoffe geeignet.

Da für jede Kombination Ausgangspigment/Polymeres jeweils eine ganze Reihe von Kombinationen Lösungsmittel/Fällungsmittel geeignet sind, wird man zweckmäßigerweise diese Kombination auch nach dem Gesichtspunkt einer einfachen,  
z.B. destillativen, Trennung aussuchen, wodurch die Auf-  
20 arbeitung des anfallenden Lösungsmittelgemisches vereinfacht wird.

Als Beispiele aus der Vielzahl der möglichen Lösungsmittel/Fällungsmittel-Kombinationen seien hier einige genannt für die Verwendung von Polyvinylpyrrolidon als  
25 Polymeres: Chloroform/Petroläther; Chloroform/Cyclohexan; Chloroform/Benzol; Chloroform/Toluol; Chloroform/Xylol; Isopropanol/Petroläther; Methanol/Petroläther oder Äthylacetat/Petroläther.

Werden die erfindungsgemäßen Pigmente nicht durch Aus-  
30 fällen des Polymeren in der Suspension hergestellt, sondern durch Versprühen der Suspension in einer Sprühtrocknungsanlage, entfällt selbstverständlich die Suche

nach einem geeigneten Fällungsmittel. Auch das Lösungs- bzw. Suspendierungsmittel wird man dann nach etwas anderen Gesichtspunkten auswählen, da beim Versprühen auch z.B. die Brennbarkeit oder die Giftigkeit eines  
5 Lösungsmittels stärker ins Gewicht fällt. Aus diesen Gründen ist hierbei Wasser ein sehr vorteilhaftes Lösungsmittel, wobei man dann aber auf wasserlösliche Polymere wie z.B. Polyvinylpyrrolidon beschränkt ist.

Die Beschichtung des Ausgangspigments mit dem Polymeren  
10 kann gegebenenfalls auch in Gegenwart eines der üblichen Netzmittel erfolgen, das dabei z.T. mit in die Umhüllungsschicht aufgenommen wird. Die Anwesenheit eines solchen Netzmittels im fertigen Pigment erleichtert dem Verbraucher in vielen Fällen das Einarbeiten des Pigmentes in das je-  
15 weilige Präparat.

Als Netzmittel können dabei sowohl anionen- als auch kationenaktive wie auch neutrale bzw. amphotere Netzmittel Verwendung finden. Eine Aufzählung der verschiedensten Klassen von Netzmitteln und Angaben über eine  
20 Vielzahl von technisch verwendeten Netzmitteln findet sich in dem Werk von Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Publishers, New York, 1969, Band 19, Seiten 507 - 593 unter dem Stichwort "surfactants". Alle diese Netzmittel sind im Prinzip  
25 geeignet und der Fachmann kann daraus das für eine spezielle Aufgabe am besten geeignete Netzmittel durch einfache Versuche ermitteln.

Wird das Polymere in der Pigment-Suspension aufgefällt, so liegt der Gehalt der Suspension an Netzmittel bei  
30 0 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gewichtsteile Polymeres plus Ausgangspigment. Das Netzmittel wird bei dieser Herstellungsweise jedoch nicht vollständig in das Pigment eingelagert, sondern bleibt z.T. im Lösungsmittel zurück. Der Gehalt in der fertigen Pigment-

Zubereitung liegt in der Regel zwischen 0 und 1 %.

Bei der Herstellung der neuen Pigmente durch Sprühtrocknung ist selbstverständlich die gesamte Menge des zugesetzten Netzmittels im fertigen Pigment zu finden. Man setzt daher bei dieser Herstellungsweise in der Regel maximal 1 % zu.

Das bei der Sprühtrocknung anfallende Produkt bedarf in der Regel keiner weiteren Behandlung mehr. Wird das Polymere dagegen in der Pigmentsuspension aufgefällt, so wird das entstandene Produkt auf übliche Weise, z.B. durch Filtration, von dem Lösungsmittelgemisch abgetrennt und getrocknet. Gegebenenfalls kann sich daran ein Zerkleinerungsvorgang anschließen, bei dem Agglomerate von Pigmentpartikeln, die sich u.U. bei dem Auffällen des Polymeren gebildet haben, zerteilt werden. Selbst bei dieser Behandlung sind die neuen, pulverförmigen Pigmente bemerkenswert stabil. Die Agglomerate, die nur einen geringen Teil des Produktes ausmachen, können allerdings auch durch Aussieben entfernt werden. Generell empfiehlt sich ein Siebvorgang nach dem Trocknen und gegebenenfalls Zerkleinern. Einmal können dadurch sehr feinteilige Partikel abgetrennt werden, zum anderen können dabei Chargen mit ganz bestimmter Teilchengröße hergestellt werden. In der Regel genügt es jedoch, das anfallende Produkt über ein relativ grobmaschiges Sieb mit etwa 0,35 - 0,5 mm Maschenweite zu sieben.

Die Teilchengröße der erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente bewegt sich im Rahmen des üblichen und liegt in der Regel zwischen 1 und 150  $\mu\text{m}$ . Welche Teilchengröße bevorzugt wird, unterliegt den gleichen Auswahlkriterien wie für die bisher üblichen Perlglanzpigmente. In der Regel werden Pigmente mit einer überwiegenden Teilchengröße von 10 - 30  $\mu\text{m}$  bevorzugt.

Der Hauptvorteil der neuen, pulverförmigen Perlglanzpigmente ist der, daß die neuen Pigmente nicht mehr in Suspension zur Verwendung kommen, sondern als frei fließendes Pulver eingesetzt werden können. Es werden  
5 damit alle Schwierigkeiten, die mit der Herstellung und der Stabilisierung der Suspensionen verbunden waren, vermieden und dem Verbraucher wird die Einarbeitung der Pigmente in die unterschiedlichsten Substrate erleichtert.

Um die Perlglanzpigmente bei dieser Gelegenheit aus den  
10 Zubereitungen wieder freizusetzen, muß ein Lösungsmittel für das Polymere vorhanden sein. Dieses ist zweckmäßig Bestandteil der Formulierung, der das Perlglanzpigment zugesetzt wird. Es kann aber gegebenenfalls auch eine  
15 kurze Vorbehandlung der Perlglanzpigment-Zubereitung mit dem entsprechenden Lösungsmittel vor der Zugabe zu der zu pigmentierenden Formulierung erfolgen.

Besonders vorteilhaft können die neuen Zubereitungen für die Pigmentierung von kosmetischen Zubereitungen verwendet werden. Dort werden Perlglanzpigmente je nach Ver-  
20 wendungszweck in Konzentrationen von 0,1 bis 80 % eingesetzt. Grundsätzlich können die neuen pulverförmigen Pigmente überall da Verwendung finden, wo auch die bisher bekannten Perlglanzpigmente bzw. deren Zubereitungen Anwendung fanden.

25 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente erläutern. Die Prozentangaben sind Gewichtsprozente.

Beispiel 1

12

2603211

5 Eine Suspension von 500 g BiOCl-Perlglanzpigment in 500 g Chloroform wird mit einer Lösung von 25 g Polyvinylpyrrolidon und 5 g Dodecylbenzolsulfonsäure-Triäthanolaminsalz in 60 g Chloroform gemischt und zu 2 kg Toluol getropft. Das ausfallende Produkt wird abgetrennt, grob zerteilt, getrocknet und gesiebt. Man erhält 510 g eines pulverförmigen Perlglanzpigmentes, das etwa 95 % BiOCl enthält.

10 Beispiel 2

15 Eine Suspension von 30 g natürlichem Fischsilber in 106 g Isopropanol wird mit einer Lösung von 5,7 g Polyvinylpyrrolidon und 0,3 g Dodecylbenzolsulfonsäure-Triäthanolaminsalz in 25 g Isopropanol vermischt und zu 0,5 l Toluol getropft. Das ausfallende Produkt wird abgetrennt, grob zerteilt, getrocknet und gesiebt. Man erhält 34 g eines frei fließenden Perlglanzpigmentes, das etwa 84 % natürliches Fischsilber enthält.

Beispiel 3

20 In einer Lösung von 5 g Polyvinylpyrrolidon in 100 g Chloroform werden 40 g Glimmer/Titandioxid-Perlglanzpigment (64 % Glimmer, 36 %  $\text{TiO}_2$ ) suspendiert. Die Suspension wird zu 0,5 l Toluol getropft, das ausfallende Produkt wird abgetrennt, grob zerteilt, getrocknet und gesiebt. Man erhält 44 g eines pulverförmigen Perlglanzpigmentes, das etwa 90 % Glimmer/Titandioxid enthält.

Beispiel 4

30 Eine Suspension von 10 g BiOCl-Pigment in 10 g Chloroform wird mit einer Lösung von 10 g Polyvinylpyrrolidon in 100 g Chloroform gemischt und bei 0°C in eiskaltes Toluol getropft. Das ausfallende Produkt wird abgetrennt, grob zerteilt, getrocknet und gesiebt. Man erhält 19 g eines pulverförmigen Perlglanzpigmentes, das etwa 50 % BiOCl enthält.

Beispiel 5

5 In einer Lösung von 5 g Carboxymethylcellulose in 100 g Wasser werden 45 g Glimmer/TiO<sub>2</sub>-Pigment (Glimmer 59 %, TiO<sub>2</sub> 41 %) suspendiert. Die Suspension wird zu 500 ml Äthanol getropft, das ausfallende Produkt wird abgetrennt, getrocknet und gesiebt. Man erhält 48 g eines pulverförmigen Perlglanzpigmentes, das etwa 90 % Glimmer/TiO<sub>2</sub> enthält.

ORIGINAL INSPECTED

709831/0841